

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-105106

(P2001-105106A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl.⁷

B 2 2 D 11/10

41/54

C 0 4 B 35/195

識別記号

3 3 0

F I

B 2 2 D 11/10

41/54

C 0 4 B 35/18

テーマコード(参考)

3 3 0 T 4 E 0 1 4

4 G 0 3 0

B

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-283700

(22)出願日

平成11年10月5日(1999.10.5)

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 森 健太郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 鈴木 幹雄

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74)代理人 100097272

弁理士 高野 茂

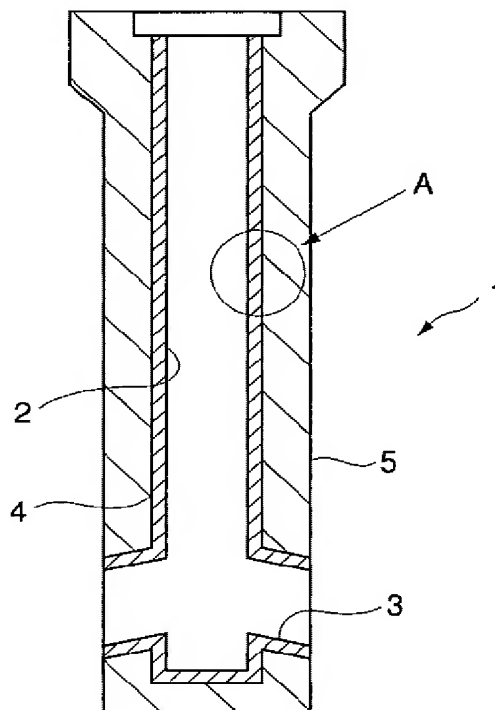
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鋼の連続鋳造用浸漬ノズル

(57)【要約】

【課題】 アルミキルド鋼の連続鋳造における浸漬ノズル内孔でのアルミナ付着を防止することのできる連続鋳造用浸漬ノズルを提供する。

【解決手段】 本発明の浸漬ノズル1は、少なくとも内孔2の表層部が溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料4であり、且つ、内孔表面が凹凸状の形状であることを特徴とする。そして、凹凸状の形状が、その山谷の深さを0.5～5mmとし、凸部と凸部との間隔若しくは凹部と凹部との間隔を1～20mmとすること、前記耐火物材料が塗布されたものであること、及び、前記耐火物材料としては、 Al_2O_3/CaO の重量比を3～4とし、 SiO_2 を20～50wt%含有するCaO、 Al_2O_3 、及び SiO_2 の粉体混合物、或いは、BN又は Si_3N_4 、若しくはBNと Si_3N_4 との混合物とすることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも内孔表層部が溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料であり、且つ、内孔表面が凹凸状の形状であることを特徴とする鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

【請求項2】 前記凹凸状の形状が、その山谷の深さを0.5～5mmとし、凸部と凸部との間隔若しくは凹部と凹部との間隔を1～20mmとすることを特徴とする請求項1に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

【請求項3】 溶鋼との接触角を90度以下とする前記耐火物材料が、塗布されたものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

【請求項4】 溶鋼との接触角を90度以下とする前記耐火物材料が、 Al_2O_3/CaO の重量比を3～4とし、 SiO_2 を20～50wt%含有する CaO 、 Al_2O_3 、及び SiO_2 を主成分とする粉体であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

【請求項5】 溶鋼との接触角を90度以下とする前記耐火物材料が、BN若しくは Si_3N_4 、又はBNと Si_3N_4 との混合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミキルド鋼の連続铸造において溶鋼が通過するノズル内孔へのアルミナ付着を防止して、ノズル閉塞を抑制することができる浸漬ノズルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】鋼の連続铸造では、タンディッシュ内の溶鋼はタンディッシュ底部に設けた浸漬ノズルを介して鋳型に注入される。この浸漬ノズルはアルミナ-黒鉛質、シリカ質、アルミナ-ジルコニア質等の耐火物で構成されており、アルミキルド鋼の場合には一般にアルミナ-黒鉛質の浸漬ノズルが用いられている。

【0003】アルミナ-黒鉛質の浸漬ノズルには、鋳造開始時の熱衝撃対策として10～35wt%の SiO_2 が混入されている。そのため鋳造中に浸漬ノズルが加熱されると耐火物内で、 $SiO_2(S) + C(S) \rightarrow SiO(g) + CO(g)$ の反応が起こり、 SiO と CO のガスが発生する。このガスが溶鋼への酸素の供給源となり、アルミキルド鋼を注入した場合には浸漬ノズル内孔表面で溶鋼中のAlと反応して Al_2O_3 を生成し、この Al_2O_3 に溶鋼中に懸濁する脱酸生成物の Al_2O_3 粒子が衝突して堆積し、浸漬ノズル内孔へのアルミナ付着が発生する。

【0004】このアルミナ付着厚みは時間の経過と共に増大し、最悪の場合にはノズル内孔を閉塞して鋳造停止

を余儀なくし、あるいは、付着・堆積して粗大化した Al_2O_3 が剥離して溶鋼中に巻き込まれ、鋳片の品質低下を招く。

【0005】このアルミナ付着による浸漬ノズル内孔の狭さく及び閉塞を防止するために、一般に、内孔内にAr等の不活性ガスを吹き込み、不活性ガスで内孔内を機械的に洗浄してアルミナ付着を抑制する方法が広く行われている。しかし、不活性ガス気泡が鋳片に巻き込まれるとピンホール等の気泡性欠陥が発生して品質欠陥の原因となり、更に、不活性ガスの吹き込み量が多くなると鋳型内溶鋼湯面が変動してモールドパウダーを巻き込んで品質を低下させる。逆に少なくなると洗浄効果が少なくなる。又、ピレット鋳片のような小断面の連続鋳造では鋳型内の湯面変動が大きくなり、本来不活性ガスを吹き込むことができない。このように、内孔への不活性ガス吹き込みは、アルミナ付着を防止して多連鋳を可能にする上では有効ではあるが、一方では品質劣化の原因にもなっている。

【0006】そこで、不活性ガス吹き込みに頼ることなく、浸漬ノズルの材質を変更することでアルミナ付着を防止する方法が提案されている。

【0007】特開平7-101770号公報（以下「先行技術1」と記す）には、熱衝撃対策として SiO_2 の代わりに SiC を配合したアルミナ-黒鉛質耐火物が開示されている。先行技術1によれば、 SiC を配合することで耐酸化性及び耐食性が向上すると共に、スラグとの濡れ性も向上する、即ちアルミナ付着が起こり難いとしている。又、特開平8-215810号公報（以下「先行技術2」と記す）には、ノズル内孔表層部が $CaO-ZrO_2-SiO_2$ -黒鉛系の浸漬ノズルが開示されている。先行技術2によれば、脱酸生成物の Al_2O_3 粒子がノズル内孔表面に付着しても、 CaO と反応して $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 等の低融点化合物を生成して溶失するので、堆積することなく閉塞防止に効果があるとしている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、先行技術1及び先行技術2では浸漬ノズル内孔表面は通常固体状態であり、溶鋼との濡れ性は改善されたとしても液体状態の内孔表面に較べると悪い。そのため、浸漬ノズル内孔表面と溶鋼との間には空隙が発生し易い状況にある。又、溶鋼と脱酸生成物である Al_2O_3 粒子との濡れ性も悪いため、 Al_2O_3 粒子は溶鋼から浸漬ノズル内孔表面側に弾き出され、溶鋼から弾き出された Al_2O_3 粒子は浸漬ノズル内孔表面に付着する。これが繰り返して発生して Al_2O_3 が堆積し、浸漬ノズル内孔の狭さくが発生する。即ち、先行技術1及び先行技術2はアルミナ付着に対して有効な手段ではあるが、アルミナ付着を完全には防止できていない。

【0009】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、

その目的とするところは、アルミキルド鋼の連続 casting において浸漬ノズル内孔表面と溶鋼との濡れ性を改善し、浸漬ノズル内孔でのアルミナ付着を防止して、 casting 可能時間を飛躍的に延長させることのできる連続 casting 用浸漬ノズルを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】第1の発明による鋼の連続 casting 用浸漬ノズルは、少なくとも内孔表層部が溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料であり、且つ、内孔表面が凹凸状の形状であることを特徴とするものである。

【0011】第2の発明による鋼の連続 casting 用浸漬ノズルは、第1の発明において、凹凸状の形状が、その山谷の深さを0.5～5mmとし、凸部と凸部との間隔若しくは凹部と凹部との間隔を1～20mmとすることを特徴とするものである。

【0012】第3の発明による鋼の連続 casting 用浸漬ノズルは、第1の発明又は第2の発明において、溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料が、塗布されたものであることを特徴とするものである。

【0013】第4の発明による鋼の連続 casting 用浸漬ノズルは、第1の発明乃至第3の発明の何れかにおいて、溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料が、 Al_2O_3/CaO の重量比を3～4とし、 SiO_2 を20～50wt%含有する CaO 、 Al_2O_3 、及び SiO_2 を主成分とする粉体であることを特徴とするものである。

【0014】第5の発明による鋼の連続 casting 用浸漬ノズルは、第1の発明乃至第3の発明の何れかにおいて、溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料が、BN若しくは Si_3N_4 、又はBNと Si_3N_4 との混合物であることを特徴とするものである。

【0015】溶鋼と耐火物との接触面が液体/液体界面であれば、溶鋼の濡れ性は飛躍的に向上する。従って、溶鋼と浸漬ノズル内孔表面との濡れ性を良くするためには、その接触界面を液体/液体界面とすれば良い。ところで、溶鋼の耐火物との濡れ性を評価する接触角を調べると、液体/固体界面の場合には接触角はほとんどの場合90度以上であるが、液体/液体界面の場合の接触角は90度以下となる。

【0016】本発明の浸漬ノズルは、少なくともその内孔表層部が溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料で構成されているので、浸漬ノズル内孔表面は溶鋼によって良く濡れ、内孔表面は溶鋼で被覆される。その上、内孔表面が凹凸状の形状であるので、平滑面に比較して接触面積が増加して、溶鋼は浸漬ノズル内孔表面に強固に密着する。従って、溶鋼中に懸濁している脱酸生成物の Al_2O_3 粒子が浸漬ノズル内孔表面に近接しても、溶鋼が内孔表面を濡らしており、 Al_2O_3 粒子と浸漬ノズル内孔表面との間に溶鋼が介在するために Al_2O_3 粒子は内孔表面に接触できない。このため、 Al_2O_3 粒子は浸漬ノズル内孔表面に付着・堆積できず、浸漬ノズル内孔表面でのアルミナ付着が防止される。

2 Al_2O_3 粒子は浸漬ノズル内孔表面に付着・堆積できず、浸漬ノズル内孔表面でのアルミナ付着が防止される。

【0017】その際に、浸漬ノズルの内孔表面の凹凸形状を、その山谷の深さを0.5～5mmとし、凸部と凸部との間隔若しくは凹部と凹部との間隔を1～20mmとすることが好ましい。凹凸形状の山谷の深さが0.5mm未満では前述した凹凸形状の効果が少なく、溶鋼の浸漬ノズル内孔表面への密着力が低下して、 Al_2O_3 粒子の浸漬ノズル内孔表面への付着阻止効果が低下する。又、山谷の深さが5mmを越えると浸漬ノズル内径差が場所により大きくなり、通常使用されている複数の吐出孔を有する浸漬ノズルでは casting への溶鋼の吐出流のバランスが崩れて casting 内の偏流を発生させ、モールドパウダーの巻き込み等の品質低下を発生させる虞がある。凸部と凸部との間隔若しくは凹部と凹部との間隔が1mm未満では前述した凹凸形状の効果が少なく、又、凸部と凸部との間隔若しくは凹部と凹部との間隔が20mmを越えるを凹凸が緩やか過ぎて、同様に凹凸形状の効果が少なくなる。

20 【0018】そして、容易に目的とする浸漬ノズルを作成することができるので、溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料を浸漬ノズル内孔表面に塗布して作成することが好ましい。又、溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料としては、 Al_2O_3/CaO の重量比を3～4とし、 SiO_2 を20～50wt%含有する CaO 、 Al_2O_3 、及び SiO_2 を主成分とする粉体、或いは、BN若しくは Si_3N_4 、又はBNと Si_3N_4 との混合物とすることが好ましい。これらの耐火物材料は溶鋼の液相線温度付近で液相が形成され、且つ、比較的容易に入手することができる。尚、主成分とするとは、工業的に使用する原料中の不純物を許容することを意味する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を参照して説明する。図1は本発明の実施の形態の例を示す図であって、浸漬ノズルの縦断面図、図2は図1のA部詳細図である。

【0020】図1及び図2において、その内部に溶鋼の通る内孔2を有し、その下部には溶鋼の casting 内への注入口となる吐出孔3を有する連続 casting 用浸漬ノズル1は、その本体部5をアルミナ-黒鉛質の耐火物で構成され、そして、内孔2の表層部及び吐出孔3の表層部を塗布部4で構成されている。塗布部4の表面は凹凸状の形状となっている。

【0021】塗布部4は、溶鋼との接触角を90度以下とする耐火物材料、即ち溶鋼の液相線温度（1500℃近傍）で液相を形成する耐火物材料を塗布したものであり、従って溶鋼の液相線温度で液相を形成する耐火物材料であればどのようなものでも良いが、特に、 Al_2O_3/CaO の重量比を3～4とし、 SiO_2 を20～50

wt%含有するCaO、Al₂O₃、SiO₂を主成分とする粉体、或いは、BN若しくはSi₃N₄、又はBNとSi₃N₄との混合物とすることが好ましい。

【0022】その他、単体の耐火物材料で溶鋼との接触角が小さい材料としてTiO₂、Cr₂O₃、SiCがあり、これらを塗布部4に使用することもできる。又、BNは単体では溶鋼との濡れ性が良くないが、浸漬ノズルの予熱時、酸化性雰囲気中で加熱すると表面に低融点のB₂O₃が生成し、これが溶鋼との濡れ性を良好にするので、BNを塗布部4に使用することもできる。

【0023】尚、図1は溶鋼との接触角が90度以下の耐火物材料を内孔2に塗布した場合を示す図であるが、本発明はこれに限るものではなく、内孔2の表面を溶鋼との接触角が90度以下の耐火物材料として、内孔2の表層部から本体部5側に向かって材料成分が次第に変化する所謂傾斜材料としても良い。

【0024】塗布部4の表面は凹凸状となっており、その山谷の深さ(d)を0.5~5mmとし、凸部と凸部との間隔(l)若しくは凹部と凹部との間隔を1~20mmとすることが好ましい。凹凸状の形状を作成する方法として、塗布部4を塗布する際に塗布厚みを変えて凹凸形状とする方法と、塗布部4を塗布後に塗布部4の表面を研削して凹凸形状とする方法があり、どちらの方法で作成しても良い。

【0025】尚、図1では塗布部4の厚みが変化してその表面が凹凸状となった場合を示しているが、内孔2側の本体部5を凹凸状として、その上に塗布部4を塗布して凹凸形状としても良い。又、吐出孔3の表層部を塗布部4で構成しているが、この部分には塗布部4は必ずしも必要ではなく、従って、本体部5と同一材質としても

【0026】この浸漬ノズル1を用いて溶鋼を鋳造することにより、脱酸生成物であるAl₂O₃粒子の内孔2への付着を防止することが可能となり、鋳造可能時間を飛躍的に延長させることができる。同時に、浸漬ノズル内孔でのAl₂O₃粒子の付着・堆積による粗大化を防止することができるので、粗大化したAl₂O₃の剥離に起因する銹片の大型介在物を大幅に削減することができる。

【0027】尚、上記説明では本体部5をアルミナー黒鉛質の耐火物としたが、本体部5はその他の耐火物、例えばアルミナージルコニア質耐火物としても良い。

【0028】

【実施例】[実施例1] 連続鋳造用浸漬ノズルの本体部材料であるアルミナー黒鉛質耐火物(Al₂O₃:30wt%、SiO₂:35wt%、黒鉛:25wt%)から円柱棒を切り出し、その表面に凹凸を付けてCaO、Al₂O₃、SiO₂の粉体混合物を約1mmの厚みで塗布し、この塗布部が十分乾燥した後に1000℃以上に加熱して試験片を作成した。そして、この試験片をAl

で脱酸した溶鋼に浸漬してAl₂O₃粒子の付着量を調査した。その際に、前記粉体混合物のAl₂O₃/CaOの重量比を2~5とし、又、粉体混合物のSiO₂量を10wt%、20wt%、40wt%、54wt%、63wt%に変更して、その影響を調査した。

【0029】溶鋼成分を0.02wt%C、0.1wt%Si、0.2wt%Mn、0.01wt%P、0.01wt%S、0.1wt%Alに調整し、温度を1580±10℃に制御した溶鋼に試験片を2時間浸漬した後、引き上げて試験片表面のアルミナ付着厚みを測定した。

【0030】前記粉体混合物のAl₂O₃/CaOの重量比が3~4の範囲では溶鋼との接触界面は液体/液体界面となるが、この範囲を外れると液相が生成しない。図3に粉体混合物のAl₂O₃/CaOの重量比が3~4の場合のアルミナ付着厚みと粉体混合物中SiO₂濃度との関係を示す。図3に示すように、粉体混合物中のSiO₂濃度が20~54wt%の場合には、アルミナ付着厚みを削減することが可能であったが、SiO₂濃度が54wt%を越えると塗布部の溶損が激しく、塗布部が溶解してしまうために塗布部の効果が見られなかった。SiO₂濃度が10wt%の塗布部ではアルミナ付着防止の効果が見られなかった。

【0031】この結果に基づき、予め内孔表面に凹凸を付けた、実機用アルミナー黒鉛質(Al₂O₃:30wt%、SiO₂:35wt%、黒鉛:25wt%)の浸漬ノズル内孔にAl₂O₃/CaOの重量比が3で、SiO₂濃度が20wt%のCaO、Al₂O₃、SiO₂の粉体混合物を約1mm厚みで塗布して極低炭素鋼(0.002wt%C、0.01wt%Si、0.2wt%Mn、0.012wt%P、0.010wt%S、0.034wt%Al)を約120分間鋳造した。用いた連続鋳造機は2ストランド型のスラブ連続鋳造機であり、他方のストランドには従来のアルミナー黒鉛質浸漬ノズルを設置して鋳造し、両者を比較した。この時両方の浸漬ノズル内には5Nl/minのArを吹き込み、厚みが250mmで幅が1600mmの銹片を1.6m/minの引き抜き速度で鋳造した。

【0032】鋳造終了後、浸漬ノズルを切断してアルミナ付着厚みを調査した。図4に調査結果を示す。従来の浸漬ノズルを用いた従来例ではアルミナ付着厚みは15mm程度であったが、本発明の浸漬ノズルを用いた実施例ではアルミナ付着厚みは5mm程度と少なく、Al₂O₃粒子の付着防止効果が認められた。

【0033】[実施例2] 実施例1と同一連続鋳造機及び同一鋼種を用いて、予め内孔表面に凹凸を付けた、アルミナー黒鉛質(Al₂O₃:30wt%、SiO₂:35wt%、黒鉛:25wt%)の浸漬ノズル内孔にそれぞれBN微粉、Si₃N₄微粉、及びBNとSi₃N₄の混合微粉を噴霧塗布した後、乾燥・予熱して鋳造し

た。鑄造時間は約120分で、鑄片サイズ、引き抜き速度は実施例1と同一である。他方のストランドには従来のアルミナ-黒鉛質浸漬ノズルを設置して鑄造し、両者を比較した。この時両方の浸漬ノズル内には5Nl/minのArを吹き込んだ。

【0034】鑄造終了後、浸漬ノズルを切断してアルミナ付着厚みを調査した。従来の浸漬ノズルではアルミナ付着厚みは14～15mm程度であったが、これらの窒化物を塗布した浸漬ノズルでは、アルミナ付着はほとんどないことが確認できた。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、浸漬ノズル内孔へのArの吹き込み量が5Nl/min以下の低流量でも浸漬ノズル内孔へのアルミナ付着を防止することができ、長時間の安定鑄造が可能となる。又、浸漬ノズル内孔でのAl₂O₃粒子の付着・堆積による粗大化を防止することができるので、粗大化したAl₂O₃の剥離に起因す

る鑄片の大型介在物を大幅に削減することができると共に、Arの吹き込み量を少なくすることができるので気泡性欠陥も低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の例を示す図であって、浸漬ノズルの縦断面図である。

【図2】図1のA部詳細図である。

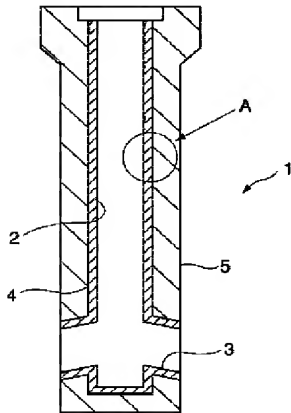
【図3】アルミナ付着厚みと塗布部中のSiO₂濃度との関係を示す図である。

10 【図4】実施例と従来例とでアルミナ付着厚みを対比して示す図である。

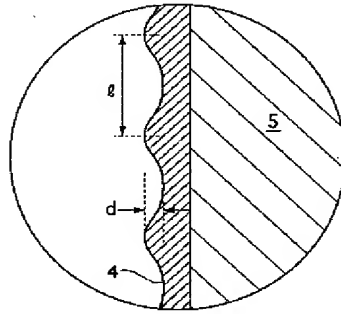
【符号の説明】

- 1 浸漬ノズル
- 2 内孔
- 3 吐出孔
- 4 塗布部
- 5 本体部

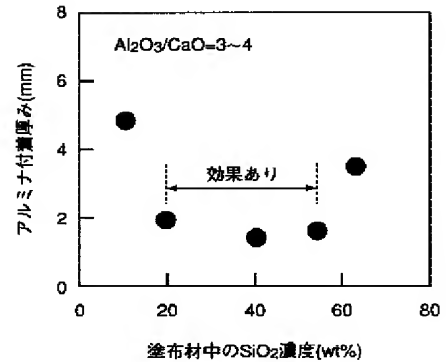
【図1】



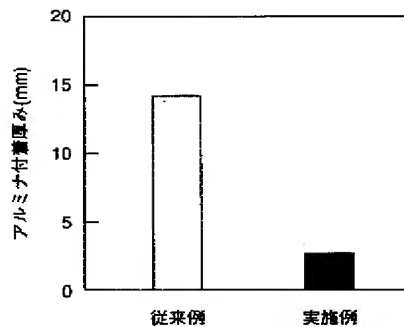
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 川島 健

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日
本鋼管株式会社内

F ターム(参考) 4E014 DA03 DB03

4G030 AA08 AA36 AA37 AA50 AA52
BA30

PAT-NO: JP02001105106A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001105106 A
TITLE: IMMERSION NOZZLE FOR
CONTINUOUSLY CASTING STEEL
PUBN-DATE: April 17, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORI, KENTARO	N/A
SUZUKI, MIKIO	N/A
KAWASHIMA, TAKESHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NKK CORP	N/A

APPL-NO: JP11283700
APPL-DATE: October 5, 1999

INT-CL (IPC): B22D011/10 , B22D041/54 ,
C04B035/195

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an immersion nozzle for continuous casting capable of preventing the sticking of alumina into the inner hole of the immersion nozzle in the continuous casting of an aluminum-killed steel.

SOLUTION: The surface layer part of at least the inner hole 2 of the immersion nozzle 1 is covered with a refractory material 4 whose contact angle with molten steel is made to $\leq 90^\circ$, and this inner hole surface is formed in a raggedness shape. Then this refractory material preferably has 0.5–5 mm depth between the projecting part and the recessing part and a 1–20 mm interval between the projecting parts or between the recessing parts in the rugged shape and to be applied on the immersion nozzle and the powdery mixture of CaO, Al₂O₃ and SiO₂, containing 3–4 weight ratio of Al₂O₃/CaO and 20–50% SiO₂, or BN or Si₃N₄, or mixture of BN and Si₃N₄.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO